

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 809 306

(21) N° d'enregistrement national :

00 06534

(51) Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/02, A 61 K 7/11, 7/043

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 23.05.00.

(71) Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

(30) Priorité :

(72) Inventeur(s) : MOUGIN NATHALIE.

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 30.11.01 Bulletin 01/48.

(73) Titulaire(s) :

(66) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(74) Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

(54) UTILISATION EN COSMÉTIQUE DE COPOLYMERES ETHYLENIQUES SEQUENCES À CARACTÈRE  
ÉLASTIQUE ET COMPOSITIONS LES CONTENANT.

(57) L'invention concerne l'utilisation dans le domaine cos-  
métique de copolymères éthyléniques séquencés à carac-  
tère élastique comprenant au moins une séquence rigide  
ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure  
à 20 °C et au moins une séquence souple ayant une tempé-  
rature de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20 °C, lesdits  
copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une re-  
couvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %. L'inven-  
tion concerne également des compositions cosmétiques  
contenant ces polymères éthyléniques séquencés à carac-  
tère élastique.

FR 2 809 306 - A1



**Utilisation en cosmétique de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique et compositions les contenant**

La présente invention concerne l'utilisation dans le domaine cosmétique de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique ainsi que des compositions cosmétiques contenant de tels copolymères.

5        Certains copolymères à blocs ou copolymères séquencés sont connus pour être des élastomères thermoplastiques, c'est-à-dire des polymères alliant l'élasticité d'un caoutchouc vulcanisé à une plasticité ou fusibilité à chaud (Thermoplastic Elastomers : Comprehensive Review, Legge N.R., Holden G., éditions Hense Munich, 1987).

10      Les propriétés élastiques de ce type de polymère découlent de l'association d'au moins une séquence dite "souple" apportant les propriétés élastiques et d'au moins une séquence dite "rigide" assurant, par auto-association, la réticulation physique réversible des chaînes macromoléculaires.

15      La demande WO 98/38981 divulgue des gels de solvants hydrocarbonés contenant des élastomères thermoplastiques et notamment des copolymères séquencés styrène-butadiène-styrène, styrène-isoprène-styrène et styrène-éthylène/butylène-styrène commercialisés par la Shell Chemical Company sous la dénomination Kraton®. Dans ces milieux hydrocarbonés, les copolymères jouent le rôle d'agent épaisseur et gélifiant ce qui ne permet pas de les formuler à des teneurs élevées.

20      Ces polymères présentent en outre l'inconvénient d'être insolubles dans la plupart des solvants utilisés dans le domaine cosmétique, tels que les alcools, éthers, esters et/ou l'eau. Par ailleurs, la synthèse de ces

copolymères séquencés se fait par polymérisation anionique, méthode difficile à mettre en oeuvre.

De nouvelles techniques de polymérisation radicalaire ont été mises au point récemment telles que la polymérisation contrôlée ("New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker), et notamment la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (*JACS*, 117, page 5614 (1995), de Matyjaszewski *et al.*). Ces techniques permettent à présent de synthétiser par voie radicalaire une très grande variété de copolymères séquencés "sur mesure" dans des conditions opératoires plus facilement industrialisables que cela n'était le cas pour la polymérisation anionique ou cationique, et permettent ainsi un ajustement des propriétés physico-chimiques des polymères en fonction de l'application envisagée.

En incorporant ces nouveaux copolymères séquencés dans des compositions cosmétiques, la demanderesse a découvert que certains copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique décrits plus en détail ci-dessous, avaient des propriétés cosmétiques très intéressantes. De manière générale, ils conduisent à des systèmes non collants. Utilisés dans des laques pour cheveux, ils en améliorent à la fois le pouvoir coiffant et la souplesse. Ils augmentent la résistance aux chocs des vernis à ongles et améliorent la tenue d'une grande variété de compositions de maquillage sans provoquer chez l'utilisateur un sentiment d'inconfort.

L'invention a par conséquent pour objet l'utilisation, en cosmétique, de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comportant

(a) au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques et

(b) au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques,

lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %.

5 Elle a en outre pour objet des compositions cosmétiques comprenant ces copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique.

10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comportant au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 20 °C et au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20 °C, pour améliorer la souplesse et le pouvoir coiffant d'une laque pour cheveux, augmenter la résistance aux chocs d'un vernis à ongles, ou améliorer la tenue d'une composition de maquillage.

15

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

20

Les copolymères éthyléniques séquencés utilisés en cosmétique conformément à l'invention sont des copolymères comportant au moins deux séquences de monomères qui diffèrent par leur température de transition vitreuse, l'une ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (20 °C) et l'autre une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante. Le premier type de séquence est généralement qualifié de "rigide" car, à température ambiante, cette partie du polymère est à l'état vitreux, alors que le deuxième type de séquence, à l'état plastique à température ambiante, est dit "souple".

25

30 Comme indiqué ci-dessus, ces copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont de préférence obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée décrite, entre autres, dans "New Method of Polymer Synthesis", Blackie Academic & Professional, Londres, 1995, volume 2, page 1, ou dans *Trends Polym. Sci.* 4, page 183 (1996) de C. J. Hawker, et notamment par polymérisation radicalaire par transfert

35

d'atome décrite dans *JACS*, 117, page 5614 (1995), de Matyjaszewski *et al.*

5 Les températures de transition vitreuse des séquences rigides et  
souples des copolymères utilisés dans la présente invention sont mesurées  
par analyse enthalpique différentielle (DSC, *differential scanning calorimetry*) selon la norme ASTM D3418-97.

10 Pour que les copolymères séquencés définis ci-dessus présentent les propriétés élastiques intéressantes pour une utilisation dans le domaine cosmétique, les séquences rigides et les séquences souples doivent être non miscibles, c'est-à-dire incompatibles les unes avec les autres. Cette incompatibilité thermodynamique est la condition *sine qua non* pour la formation de microdomaines de séquences rigides jouant le rôle de points de réticulation physique du réseau de polymères. Ces points de réticulation physique assurent le caractère élastique du système macromoléculaire, c'est-à-dire son retour, au moins partiel, à l'état initial après un étirement.

20 Le paramètre physique caractérisant les propriétés élastiques des copolymères séquencés ci-dessus est leur recouvrance en traction. Cette recouvrance est déterminée par essai de fluage en traction consistant à étirer rapidement une éprouvette jusqu'à un taux d'allongement prédéterminé, puis à relâcher la contrainte et à mesurer la longueur de l'éprouvette.

25 L'essai de fluage utilisé pour la caractérisation des copolymères séquencés à caractère élastique de la présente invention se déroule de la manière suivante :

30 On utilise, comme éprouvette, un film du copolymère ayant une épaisseur de  $500 \pm 50 \mu\text{m}$ , découpé en bandes de  $80 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ . Ce film de copolymère est obtenu par séchage, à une température de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  et à une humidité relative de  $50 \pm 5\%$ , d'une solution ou dispersion à 6 % en poids dudit copolymère dans de l'eau ou de l'éthanol.

35 Chaque bande est fixée entre deux mors, distants de  $50 \pm 1 \text{ mm}$  l'un de l'autre, et est étirée à une vitesse de  $20 \text{ mm}/\text{minute}$  (dans les condi-

tions de température et d'humidité relative ci-dessus) jusqu'à un allongement de 50 % ( $\epsilon_{max}$ ), c'est-à-dire jusqu'à 1,5 fois sa longueur initiale. On relâche alors la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 20 mm/minute, et on mesure l'allongement de l'éprouvette (exprimé en % par rapport à la longueur initiale) immédiatement après retour à charge nulle ( $\epsilon_i$ ).

La recouvrance instantanée ( $R_i$ ) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$R_i (\%) = ((\epsilon_{max} - \epsilon_i)/\epsilon_{max}) \times 100$$

La valeur de la recouvrance instantanée dépend de nombreux facteurs tels que la nature, le nombre, la disposition et la proportion relative des séquences rigides et souples, ou encore la masse molaire du polymère. Les copolymères séquencés à caractère élastique de la présente invention ont généralement une recouvrance instantanée ( $R_i$ ), mesurée dans les conditions indiquées ci-dessus, comprise entre 5 et 95 %, de préférence comprise entre 10 et 90 %, mieux encore entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %.

Selon la présente invention, chaque séquence peut être constituée d'un seul ou de plusieurs types de monomères différents, c'est-à-dire il peut s'agir d'une séquence de type homopolymère ou de type copolymère statistique ou alterné. Chaque séquence, bien que constituée éventuellement de plusieurs monomères distincts, ne présente qu'une seule température de transition vitreuse.

Dans la présente invention l'écart entre les températures de transition vitreuse de ces deux types de séquences, à savoir des séquences rigides et des séquences souples, est de préférence au moins égal à 20 °C, en particulier supérieur à 50 °C et idéalement supérieur à 100 °C.

Les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique de la présente invention peuvent être choisis parmi

- les copolymères biséquencés de formule AB,
- les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et
- les copolymères polyséquencés de formule  $(AB)_n$ ,  $B(AB)_n$  ou  $(AB)_nA$ ,

où A représente une séquence rigide telle que définie ci-dessus, B représente une séquence souple telle que définie ci-dessus et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3, les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

Dans la présente invention, on préfère tout particulièrement l'utilisation de copolymères triséquencés de structure ABA, c'est-à-dire de copolymères constitués de deux séquences rigides (A), identiques ou différentes, ayant chacune une température de transition vitreuse supérieure 20 °C, encadrant une séquence centrale souple (B) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 20 °C.

Les séquences A (rigides) représentent de préférence de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère sérencé final et les séquences B (souples) représentent par conséquent de préférence de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère sérencé final.

Les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique utilisés en cosmétique conformément à la présente invention comportent au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 20 °C, et au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20 °C, constituées de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi ceux de formule



dans laquelle

$R^1, R^2, R^3$  et  $R^4$  représentent indépendamment l'un de l'autre chacun

- un atome d'hydrogène ou d'halogène,
- un groupe alkyle en  $C_{1-20}$  pouvant être substitués par 1 ou plusieurs atomes d'halogène ou un ou plusieurs groupes OH,
- un groupe alcényle ou alcynyle  $\alpha,\beta$ -insaturé, linéaire ou rami-

fié, comportant de 2 à 10 atomes de carbone et pouvant être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène,

- un groupe cycloalkyle en C<sub>3-8</sub> pouvant être substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène,

5 - un groupe cyano,

- un groupe aryle,

- un groupe hétérocyclique 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs atomes de N, O, S et P,

10 - un groupe -C(=Y)R<sup>5</sup>, -CH<sub>2</sub>C(=Y)R<sup>5</sup>, -C(=Y)NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>,

-YC(=Y)R<sup>5</sup>, -NR<sup>6</sup>C(=Y)R<sup>5</sup>, -SOR<sup>5</sup>, -SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -OSO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -NR<sup>8</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>, -PR<sup>5</sup><sub>2</sub>,

15 -P(=Y)R<sup>5</sup><sub>2</sub>, -YPR<sup>5</sup><sub>2</sub>, -YP(=Y)R<sup>5</sup><sub>2</sub> ou -NR<sup>8</sup><sub>2</sub> éventuellement quaternisé par un R<sup>8</sup> supplémentaire où

Y représente un groupe NR<sup>8</sup>, S ou O,

15 R<sup>5</sup> représente un groupe alkyle, alcoxy ou alkylthio en C<sub>1-20</sub> éventuellement hydroxylé, mono- ou poly(alkylèneoxy) éventuellement éthérifié, hydroxyle, -OM (avec M = métal alcalin), aryloxy ou hétérocyclcloxy,

20 R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1-20</sub> ou formé avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle à 3 à 8 chaînons, et

25 R<sup>8</sup> représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1-20</sub>, ou aryle,

- un groupe -C(=O)-X-R<sup>9</sup>-Z ou -R<sup>9</sup>-Z où

30 R<sup>9</sup> représente un radical divalent hydrocarboné en C<sub>1-20</sub> saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement halogéné et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes,

X représente un groupe NR<sup>10</sup> ou un atome d'oxygène,

35 Z représente un groupe -N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>, -S-R<sup>10</sup> ou P(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub> où chaque R<sup>10</sup> représente indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>1-20</sub> saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique, éventuellement halogéné et pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes,

l'atome d'azote de X et Z pouvant être protoné ou quater-

nisé par des radicaux alkyle en  $C_{1-20}$ ,

- un groupe  $-R^9-NR^{10}-Acide$  ou  $-C(=O)-X-R^9-NR^{10}-Acide$  où  
Acide représente une fonction acide carboxylique, sulfo-  
nique ou phosphonique et  $R^9$  et  $R^{10}$  ont chacun la signifi-  
cation indiquée ci-dessus,
- un radical comprenant au moins un atome de silicium et  
notamment des radicaux  $-R$ -siloxane,  $-CONHR$ -siloxane,  
 $-COOR$ -siloxane, ou  
 $-OCO-R$ -siloxane, où  $R$  est un radical alkyle, alkylthio ou  
alcoxy en  $C_{1-20}$ , aryloxy ou hétérocyclxy.

Sont toutefois exclus de la présente invention des copolymères  
séquencés ayant des séquences souples constituées exclusivement de  
motifs dérivés d'éthylène, de propylène, de butylène, de butadiène et/ou  
d'isoprène.

De préférence, la ou les séquences rigides des copolymères éthy-  
léniques séquencés à caractère élastique de la présente invention sont  
constituées de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléni-  
ques choisis parmi

- l'acide acrylique ou méthacrylique,
- les méthacrylates d'alkyle en  $C_{1-20}$  à chaîne linéaire, ramifiée  
ou cyclique, tels que le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle,  
le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate  
d'isobutyle, le méthacrylate de *tert*-butyle et le méthacrylate de cyclo-  
hexyle,
- les méthacrylates d'hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$ , tel que le  
(méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle et le méthacrylate de 2-hydroxypro-  
pyle,
- certains esters de vinyle tels que l'acétate de vinyle, le propionate  
de vinyle, le benzoate de vinyle et le *tert*-butylbenzoate de vinyle;
- les monomères hétérocycliques, tels que la N-vinylpyrroli-  
done, le vinylcaprolactame, les vinyl-N-(alkyle en  $C_{1-6}$ )-pyrroles, les  
vinyloxazolés, les vinylthiazoles, les vinylpyrimidines, les vinylimidazo-  
les,

- le (méth)acrylamide,
- certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que le *tert*-butylacrylamide et les di(alkyle en C<sub>1-4</sub>)-méthacrylamides,
- 5 - le styrène,
- certains styrènes substitués,
- les monomères (méth)acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré tels que le méthacrylate de perfluoroctyléthyle, ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré,
- 10 - les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, ou les (méth)acrylamides siliconés,
- les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée, tels que le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le diméthylaminoéthylméthacrylamide, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium,
- 15 - les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques obtenues par exemple par quaternisation de monomères à insaturation éthylénique comportant une fonction amine par des sels de sodium d'acide carboxylique à halogène mobile (p. ex. chloroacétate de sodium) ou par des sulfones cycliques (p. ex. propanesultone).

On peut citer à titre d'exemples de séquences rigides préférées, les séquences poly(méthacrylate de méthyle), polystyrène et poly(méthacrylate de perfluoroctyléthyle).

De préférence, la ou les séquences souples des copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique de la présente invention sont constituées de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi

- les acrylates d'alkyle en C<sub>1-20</sub> à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'isobutyle et l'acrylate de *tert*-butyle,

- les acrylates d'aryle en  $C_{6-20}$ ,
- les acrylates d'hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$ , tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle et l'acrylate de 2-hydroxypropyle,
- les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à extrémité hydroxyle éventuellement éthérifiée, tels que les (méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol ou de polyéthylèneglycol,
- certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que l'undécylacrylamide ou le N-octylacrylamide,
- certains éthers de vinyle tels que le vinylisobutyléther,
- certains styrènes substitués,
- les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que les esters acryliques à chaîne perfluoroalkyle comme l'acrylate de perfluoroctyléthyle,
- les monomères acryliques ou vinyliques siliconés, tels que l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

On peut citer à titre d'exemples de séquences souples préférées les séquences poly(acrylate de butyle) et poly(acrylate de 2-éthylhexyle).

Des polymères particulièrement intéressants pour les applications cosmétiques de la présente invention sont :

- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)
- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et
- les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-styrène).

L'invention a également pour objet des compositions cosmétiques contenant les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique décrits ci-dessus.

Ces compositions cosmétiques contiennent les copolymères éthyléniques séquencés élastiques sous forme dissoute ou dispersée dans un milieu solvant approprié, physiologiquement acceptable.

On peut citer à titre d'exemple de tels solvants l'eau, les cétones

telles que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone ou l'acétone, les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone-alcool, le 2-butoxyéthanol ou le cyclohexanol, les alkylèneglycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou le pentylèneglycol, les éthers d'alkylèneglycol tels que l'éther monométhylique de propylèneglycol, l'acétate de l'éther monométhylique de propylèneglycol ou l'éther monobutylique de dipropylèneglycol, les acétates d'alkyle en C<sub>2-7</sub> tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle ou l'acétate d'isopentyle, les éthers tels que l'éther diéthylique, l'éther diméthylique ou le dichlorodiéthyléther, les alcanes tels que le décane, l'heptane, le dodécane ou le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques tels que le toluène et le xylène, et les huiles volatiles telles que les huiles siliconées volatiles cycliques ou linéaires, les huiles volatiles hydrocarbonées telles que les isoparaffines, ou encore les huiles fluorées.

Les copolymères éthyléniques séquencés élastiques sont présents dans les compositions cosmétiques en des concentrations qui dépendent de leur structure chimique mais surtout du type de composition cosmétique. De manière générale, cette concentration en copolymères séquencés à caractère élastique est comprise entre 1 et 99 % en poids, de préférence entre 5 et 50 % en poids, et encore mieux entre 7 et 40 % en poids.

Les compositions cosmétiques de la présente invention peuvent en outre comprendre une phase grasse composée d'huiles, de gommes et/ou de cires.

Les huiles, corps gras liquides à température ambiante (25 °C), cosmétiquement acceptables peuvent être des huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées. Elles peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

On peut citer en particulier, seule ou en mélange :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydroqualène,
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les huiles de

tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, d'arachide, d'amande douce, de calophyllum, de palme, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, de jojoba et de beurre de karité, les triglycérides liquides d'acides gras en C<sub>4-10</sub>, comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol® 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel;

• les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, l'huile de Purcellin, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam;

• les esters de synthèse, notamment

-les esters d'acides gras comme les huiles de formule R<sup>3</sup>COOR<sup>4</sup> dans laquelle R<sup>3</sup> représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R<sup>4</sup> représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone, comme par exemple le myristate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le stéarate de 2-octyldodécyle, l'éruçate de 2-octyldodécyle et l'isostéarate d'isostéaryle,

- les esters hydroxylés tels que le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le malate de diisostéaryle et le citrate de triisocétyle,

- les esters de polyols comme le dioctanoate de propylèneglycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol et les esters du pentaérythritol,

• les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-héxyldécanol, le 2-undécylpentadécanol et l'alcool oléyllique;

• les huiles hydrocarbonées partiellement fluorées et/ou silico-nées.

• les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes, volatiles ou non, linéaires ou cycliques, les alkylidiméthicones, les silicones modifiées par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amine, les huiles siliconées phénylées

telles que les polyphénylméthylsiloxanes ou les phényltriméthicones.

Les huiles employées peuvent être volatiles et/ou non volatiles. Par huile volatile, on entend une huile susceptible de s'évaporer à température ambiante d'un support sur lequel elle a été appliquée; autrement dit une huile ayant une tension de vapeur mesurable à 25 °C et à 1 atmosphère, supérieure à 0 Pa, en particulier allant de 0,13 à 40 000 Pa. On peut citer notamment les huiles siliconées volatiles telles que les silicones volatiles cycliques ou linéaires, et les cyclocopolymères. On peut également citer les huiles volatiles hydrocarbonées telles que les isoparaffines, et les huiles fluorées volatiles.

Parmi les gommes et/ou cires cosmétiquement acceptables susceptibles d'être utilisées on peut citer

• les gommes de silicone,  
• les cires d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique telles que les cires microcristallines, la paraffine, le pétrolatum, la vaseline, l'ozokérite, la cire de lignite, la cire d'abeille, la lanoline et ses dérivés, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de Carnauba, la cire du Japon, le beurre de cacao, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, les huiles hydrogénées concrètes à 25 °C, les esters gras et glycérides concrets à température ambiante, les cires de polyéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les lanolines,

- les cires de silicone et
- les cires fluorées.

Les compositions cosmétiques de la présente invention peuvent contenir en outre un ou plusieurs agents épaississants, un ou plusieurs polymères filmogènes et/ou un ou plusieurs agents plastifiants.

Une phase particulière constituée de pigments et/ou de nacres et/ou de charges peut également être présente dans les compositions cosmétiques de la présente invention.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques destinées à colorer ou à opacifier la

composition. On peut citer par exemple les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que les poudres d'argent ou d'aluminium. On peut également citer certaines laques tels que les sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium. Ces pigments sont généralement présents à raison de 0 à 15 % en poids et de préférence à raison de 8 à 10 % de la composition finale.

10

On entend par "charges" dans la présente invention des particules incolores ou blanches, minérales ou synthétiques, lamellaires ou non, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition et/ou de conférer au maquillage de la douceur, de la matité et de l'uniformité. Les charges utilisables dans les compositions cosmétiques de la présente invention sont choisies par exemple parmi le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon et de polyéthylène, le Teflon®, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères de polymères telles que Expance® de la société Nobel Industrie ou Polytrap® de la société Dow Corning, les microbilles de résine de silicone telles que Tospearls® de la société Toshiba, le carbonate de calcium précipité, le carbonate ou hydrocarbonate de magnésium, les savons métalliques dérivés d'acides carboxyliques en C<sub>8-22</sub>.

15

20

Les charges sont généralement utilisées à raison de 0 à 80 % en poids, de préférence à raison de 5 à 15 % en poids rapporté au poids final de la composition cosmétique.

30

Par nacres il, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière. On peut citer par exemple la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigments naturels ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Les nacres sont généralement présentes à raison de 0 à 20 % en poids, de préférence à raison de 8 à 15 % en poids de la composition cosmétique finale.

35

La composition peut comprendre un certain nombre d'additifs usuellement utilisés dans le domaine cosmétique tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques lipophile ou hydrophiles, des agents hydratants, des vitamines, des colorants, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des agents autobronzants, des filtres solaires, des agents anti-mousse, des agents séquestrants, des agents antioxydants ou des agents anti-radicalaires.

Bien entendu l'homme de métier veillera à choisir les éventuels composés complémentaires de manière à ce que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou pratiquement pas altérées par l'adjonction envisagée.

Les compositions cosmétiques de la présente invention contenant les copolymères séquencés élastiques décrits ci-dessus peuvent se présenter sous n'importe quelle forme habituellement rencontrée dans le domaine cosmétique, c'est-à-dire sous forme d'une lotion, d'une suspension, d'une dispersion, d'une solution organique, aqueuse ou hydroalcoolique éventuellement épaissie ou gélifiée, d'une mousse, d'un spray, d'une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple, d'une poudre libre, compacte ou coulée, d'un solide ou d'une pâte anhydre.

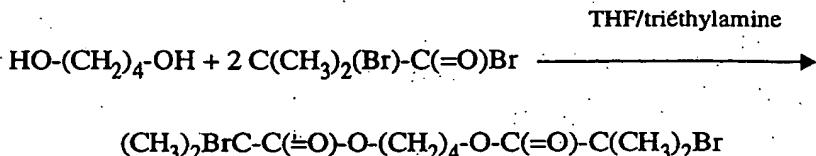
Il peut s'agir plus particulièrement d'un produit de soin, d'hygiène et/ou de maquillage. Des modes de réalisation préférés des compositions cosmétiques de la présente invention sont représentés par les compositions capillaires, notamment les compositions coiffantes telles que laques, gels ou shampoings coiffants, les vernis à ongles et les compositions de maquillage du visage, du corps ou des phanères (ongles, cils, sourcils, cheveux), telles que fard à paupières ou à joues, eye-liner, mascara, poudre libre ou compacte, fond de teint, crème teintée, rouge à lèvres, stick anti-cernes etc.

Les exemples de réalisation suivants sont donnés pour illustrer la présentent invention mais n'ont aucun caractère limitatif de l'invention.

**Exemple 1**Préparation d'un amorceur de polymérisation difonctionnel

On prépare un amorceur difonctionnel selon le schéma réactionnel suivant :

5



10

Pour cela, on mélange 18 g (0,2 mole) de 1,4-butanediol avec 100 g de tétrahydrofurane et on laisse le mélange s'équilibrer pendant 10 minutes à température ambiante. On ajoute ensuite lentement, sur une durée de 30 minutes, 40,4 g (0,4 moles) de triéthylamine de manière à ce que la température de la solution n'augmente pas brusquement. On ajoute ensuite très lentement, sur une durée de 3 heures et en refroidissant à 5 °C, 92 g (0,4 mole) de bromure de 2-bromoisobutyryle. Lors de cette addition, on observe un jaunissement progressif de la solution réactionnelle. On maintient l'agitation pendant la nuit à 25 °C, puis on laisse la température remonter progressivement jusqu'à la température ambiante.

15

On concentre la solution réactionnelle par évaporation du THF et on précipite le résidu dans de l'eau. On extrait ensuite 3 fois la phase aqueuse avec de l'éther éthylique, puis on sèche la phase éthérée sur du sulfate de magnésium.

20

Après évaporation de l'éther, on obtient ainsi 63 g de bis(1,4-bromoisobutyrate de n-butyle), ce qui correspond à un rendement de 80 %.

25

**Exemple 2**Préparation d'un copolymère triséquencé poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)

30

Etape I : polymérisation d'acrylate de butyle

On mélange dans un réacteur hermétique, à l'abri d'oxygène, et comportant une arrivée d'azote, 0,078 g ( $2.10^{-4}$  mole) d'amorceur difonctionnel préparé dans l'Exemple 1,  $2,9.10^{-4}$  mole de CuBr,  $5,7.10^{-4}$  mole de 2,2'-bipyridine et 30 g d'acrylate de butyle. On chauffe sous atmosphère

35

d'azote à une température de 120 °C, on coupe l'arrivée d'azote et on maintient cette température pendant 5 heures.

Etape II : polymérisation de méthacrylate de méthyle

5 On ajoute ensuite au mélange réactionnel 12 g de méthacrylate de méthyle, on fait réagir pendant 3 heures à 120 °C, puis on laisse refroidir le mélange à température ambiante. On obtient 42 g d'une solution visqueuse de couleur verte que l'on dissout dans environ 100 ml de dichlorométhane. On fait passer cette solution du polymère sur un lit d'alumine neutre, puis on fait précipiter la solution limpide dans 5 volumes d'un mélange méthanol/eau (80/20).

On obtient ainsi 37 g de polymère se présentant sous une forme de pâte, ce qui correspond à un rendement de 90 % en poids.

10 On lave la pâte à l'heptane à chaud pour en éliminer les monomères résiduels éventuellement présents.

15 On détermine la masse molaire moyenne en poids et en nombre par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire). La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est égale à 51 900 et la masse molaire moyenne en poids ( $M_p$ ) est égale à 114 500.

20 Le copolymère présente deux températures de transition vitreuse  $T_g$ , la première égale à -47 °C imputable à la séquence polyacrylate de butyle, et la seconde égale à 70 °C imputable aux séquences de poly(méthacrylate de méthyle).

25 La recouvrance instantanée du copolymère est de 75 %.

**Exemple 3**

Préparation d'une jaque

30 On prépare un aérosol avec 100 g d'une solution à 9 % en poids du polymère préparé dans l'Exemple 2 dans de l'éthanol et 75 g de diméthyl-éther jouant le rôle de gaz propulseur.

35 On pulvérise la composition sur des mèches de cheveux châtaignes de longueur de 18 cm et on évalue la tenue de la coiffure et l'aspect souple des mèches sur un panel de 5 personnes en utilisant une échelle de notation allant de 0 (mauvais) à 5 (excellent). Les notes obtenues sont 4 pour la

tenue de la coiffure et 4 pour l'aspect souple des mèches.

**Exemple 4**

Préparation d'un vernis à ongles

5 On dissout le polymère obtenu dans l'Exemple 2 à raison de 25 % en poids dans de l'acétate d'éthyle.

On applique la solution de manière habituelle sur l'ongle. Le vernis séché présente une bonne résistance au vieillissement. Il ne s'use pas et reste brillant. Il s'élimine facilement à l'aide des dissolvants classiques à 10 base d'acétone.

**REVENDICATIONS**

1. Utilisation, en cosmétique, de copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique comportant

5 (a) au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques et

(b) au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques,

10 lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont des polymères obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée.

15 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que ladite séquence rigide ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi l'acide acrylique ou méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle en  $C_{1-20}$  à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les méthacrylates d'hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$ , certains esters de vinyle, les monomères hétérocycliques, le (méth)acrylamide, certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, le styrène, certains styrènes substitués, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés ou les (méth)acrylamides siliconés, les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée, et les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyleniques.

20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 9999

4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ladite séquence souple ayant une température de

transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi les acrylates d'alkyle en C<sub>1-20</sub> à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les acrylates d'aryle en C<sub>6-20</sub>, les acrylates d'hydroxyalkyle en C<sub>1-4</sub>, les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à extrémité hydroxyle éventuellement éthérisifiée, certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, certains éthers de vinyle, certains styrènes substitués, les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, et les monomères acryliques ou vinyliques siliconés.

10

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les copolymères diséquencés de formule AB, les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et les copolymères polyséquencés de formule (AB)<sub>n</sub>, B(AB)<sub>n</sub> ou (AB)<sub>n</sub>A, où chaque A représente une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (20 °C), chaque B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C) et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3, les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

15

20

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que lesdits copolymères éthyléniques sont des copolymères triséquencés de formule ABA où chaque A représente indépendamment une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (20 °C), et B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (20 °C).

25

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les

30

- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-

acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)

- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et
- les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-styrène).

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les séquences rigides A sont incompatibles, c'est-à-dire non miscibles, avec les séquences souples B.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'écart entre les températures de transition vitreuse des séquences rigides et des séquences souples est au moins égal à 20 °C, de préférence supérieur à 50 °C et idéalement supérieur à 100 °C.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdits polymères séquencés présentent une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %, de préférence entre 10 et 90 %, en particulier entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %..

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les séquences A représentent de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère séquéncé final et les séquences B représentent de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère séquéncé final.

12. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère éthylénique séquéncé à caractère élastique comportant

(a) au moins une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques et

(b) au moins une séquence souple ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20 °C, constituée de motifs dérivés

d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques,  
lesdits copolymères permettant l'obtention d'un film ayant une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %.

5           13. Composition cosmétique selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés à caractère élastique sont des polymères obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée.

10          14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que ladite séquence rigide ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi l'acide acrylique ou méthacrylique, les méthacrylates d'alkyle en  $C_{1-20}$  à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les méthacrylates d'hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$ , certains esters de vinyle, les monomères hétérocycliques, le (méth)acrylamide, certains méthacrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, le styrène, certains styrènes substitués, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré ou les (méth)acrylamides à groupe fluoré ou perfluoré, les monomères (méth)acryliques ou vinyliques siliconés ou les (méth)acrylamides siliconés, les monomères acryliques ou vinyliques comportant une fonction amine éventuellement neutralisée ou quaternisée; et les carboxybétaïnes ou sulfobétaïnes éthyléniques.

25          15. Composition cosmétique selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que ladite séquence souple ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) inférieure à 20 °C, est constituée de motifs dérivés d'un ou de plusieurs monomères éthyléniques choisis parmi les acrylates d'alkyle en  $C_{1-20}$  à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, les acrylates d'aryle en  $C_{6-20}$ , les acrylates d'hydroxyalkyle en  $C_{1-4}$ , les (méth)acrylates de mono-, di- ou poly(éthylèneglycol) à extrémité hydroxyle éventuellement éthéritifiée, certains (méth)acrylamides aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, certains éthers de vinyle, certains styrènes substitués, les monomères acryliques ou vinyliques à groupe fluoré

ou perfluoré, et les monomères acryliques ou vinyliques siliconés.

16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques séquencés sont choisis parmi les copolymères diséquencés de formule AB, les copolymères triséquencés de formule ABA ou BAB et les copolymères polyséquencés de formule  $(AB)_n$ , où chaque A représente une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ), chaque B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ) et n est au moins égal à deux, de préférence égal à 2 ou 3; les séquences A d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes et les séquences B d'un même polymère pouvant être identiques ou différentes.

15 17. Compositions selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques sont des copolymères triséquencés de formule ABA où chaque A représente indépendamment une séquence rigide ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ), et B représente une séquence souple ayant une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ).

25 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisée par le fait que les séquences rigides A sont incompatibles, c'est-à-dire non miscibles, avec les séquences souples B.

30 19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisée par le fait que les copolymères éthyléniques sont choisis parmi les  
- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate de butyle-b-méthacrylate de méthyle)  
- les copolymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-acrylate d'isobutyle-b-méthacrylate de méthyle) et  
35 - les polymères triséquencés poly(méthacrylate de méthyle-b-

acrylate de butyle-b-styrène).

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisée par le fait que l'écart entre les températures de transition vitreuse des séquences rigides et des séquences souples est au moins égal à 5 °C, de préférence supérieur à 50 °C et idéalement supérieur à 100 °C.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 20, caractérisée par le fait que lesdits polymères séquencés à caractère élastique présentent une recouvrance instantanée comprise entre 5 et 95 %, de préférence entre 10 et 90 %, en particulier entre 20 et 80 % et idéalement entre 55 et 78 %.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisée par le fait que les séquences A représentent de 10 à 60 % en poids et en particulier de 15 à 50 % en poids du copolymère séquéncé final et les séquences B représentent de 40 à 90 % en poids et en particulier de 50 à 85 % en poids du copolymère séquéncé final.

23. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisée par le fait qu'elle contient de 1 à 99 % en poids, de préférence de 5 % à 50 % en poids, et tout particulièrement de 7 à 40 % en poids desdits copolymères séquencés à caractère élastique.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 23, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend un ou plusieurs solvants appropriés choisis parmi l'eau, les cétones, les alcools, les alkyléneglycols, les éthers d'alkyléneglycol, les acétates d'alkyle en C<sub>2-7</sub>, les éthers, les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les aldéhydes et les huiles volatiles.

25. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 24, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre une phase grasse composée de corps gras liquides ou solides à température ambiante, d'origine animale, végé-

tale, minérale ou synthétique.

26. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 25, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre un ou plusieurs agents épaississants, un ou plusieurs polymères filmogènes et/ou un ou plusieurs agents plastifiants.

27. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 26, caractérisée par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre une phase particulière constituée de pigments et/ou de nacres et/ou de charges.

28. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 27, caractérisé par le fait que ledit milieu physiologiquement acceptable comprend en outre un ou plusieurs additifs tels que des agents antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques lipophile ou hydrophiles, des agents hydratants, des vitamines, des colorants, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des agents autobronzants, des filtres solaires, des agents antimousse, des agents séquestrants, des agents antioxydants ou des agents anti-radicalaires.

29. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 28, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, de suspension, de dispersion, de solution organique, aqueuse ou hydroalcoolique éventuellement épaissie ou gélifiée, de mousse, de spray, d'émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile ou multiple, de poudre libre, compacte ou coulée, de solide ou de pâte anhydre.

30. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une laque pour cheveux.

31. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 30, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un gel pour cheveux.

dications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un vernis à ongles.

32. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 12 à 29, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage.

33. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour améliorer le pouvoir coiffant et la souplesse d'une laque de cheveux.

10 34. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour augmenter la résistance aux chocs d'un vernis à ongles.

35. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour améliorer la tenue d'une composition de maquillage.



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE

2809306

N° d'enregistrement  
national

FA 587580  
FR 0006534

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
E	WO 00 40628 A (THE B.F. GOODRICH CO.) 13 juillet 2000 (2000-07-13) * le document en entier *	1,12	A61K7/02 A61K7/11 A61K7/043		
E	WO 00 71591 A (RHODIA INC.) 30 novembre 2000 (2000-11-30) * revendication 25; tableaux III,,IV *	1,12			
A	US 5 711 940 A (A. KUENTZ ET AL.) 27 janvier 1998 (1998-01-27) * le document en entier *	1			
A	FR 2 746 640 A (L'OREAL) 3 octobre 1997 (1997-10-03) * le document en entier *	1			
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.)			
		A61K			
1					
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur			
22 février 2001		Glikman, J-F			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul					
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie					
A : amère-plan technologique					
O : divulgation non-écrite					
P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention					
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.					
D : cité dans la demande					
L : cité pour d'autres raisons					
& : membre de la même famille, document correspondant					